



⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 41 326 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 41 326.1
㉑ Anmeldetag: 6. 11. 95
㉒ Offenlegungstag: 7. 5. 97

㉓ Int. Cl.⁶:
C 08 G 18/83
C 08 G 18/10
C 08 G 18/65
C 08 G 18/34
C 08 G 18/38
C 08 G 18/32
C 08 G 18/61
C 08 G 18/42
A 61 K 7/11
C 08 L 75/04
A 61 K 7/06
// C 08 G 18/48, D 06 N
3/14, C 09 D 175/04
(C 08 L 75/04,
83:04) C 09 J 175/04

DE 195 41 326 A 1

㉔ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉕ Vertreter:
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

㉖ Erfinder:
Nguyen Kim, Son, Dr., 69502 Hemsbach, DE;
Sperling, Karin, Dr., 67433 Neustadt, DE

㉗ Wasserlösliche oder wasserdispargierbare Polyurethane mit endständigen Säuregruppen, ihre Herstellung und ihre Verwendung

㉘ Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche bzw. wasserdispargierbare Polyurethane aus einem in Wasser dispergierbaren Polyurethanpräpolymer mit endständigen Isocyanatgruppen und einem primären oder sekundären Amin, das mindestens eine ionogene bzw. ionische Gruppe aufweist, und die Salze davon.
Die erfindungsgemäßen Polyurethane lassen sich als Hilfsmittel in der Kosmetik und insbesondere als Haarfestiger mit verbesserter Auswaschbarkeit verwenden.

DE 195 41 326 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyurethane mit endständigen Säuregruppen, ihre Herstellung und ihre Verwendung in der Kosmetik.

5 In Wasser lösliche oder in Wasser dispergierbare Polymere, beispielsweise Polyester, Polyamide oder Polyurethane, gewinnen aufgrund ihrer besonders niedrigen Viskosität in Wasser/Ethanol Produkteigenschaften immer mehr an Bedeutung. So sind wasserlösliche Polyurethane, die Carboxylgruppen aufweisende Diöle einpolymerisiert enthalten, aus der US-A-3,412,054 und 3,658,939 bekannt. Sie werden als Klebstoff, Beschich-
10 tungsmittel und in Drucktinten verwendet. Sulfonat- und/oder Carboxylatgruppen enthaltende Polyurethane, die in Wasser dispergierbar sind, sind aus der DE-A-15 70 615 bekannt. Sie werden beispielsweise zur Beschich-
tung und zum Imprägnieren von Textilien, Leder, Papier, Holz und Metallen verwendet. Aus den Schutzrechten US-A-4,300,580, US-A-3,734,874, DE-A-26 33 418 und WO-A-89/07118 sind NaSO₃-Gruppen enthaltende Poly-
ester bekannt, deren Hauptkette durch Kondensationsreaktion aufgebaut ist und die durch Hydrolyse der
Estergruppierungen zu kürzeren Segmenten abgebaut werden können.

15 Weiter ist bekannt, daß Maleinsäureanhydrid und Trimellitsäureanhydrid zur Herstellung von wasserlöslichen Estern verwendet werden können. Die Anhydridgruppierung stellt Carboxylgruppen zur Verfügung, welche durch Neutralisation mit Aminen, Metallhydroxiden und Metallcarbonaten in Carboxylatgruppen überführt werden, wodurch Wasserlöslichkeit erzielt wird. Aus der DE-A-26 37 167 und der US-A-3,523,998 ist bekannt, daß auch Polycarbonsäuren und ihre Anhydride als Polymerisatkomponenten dazu beitragen können, Polyester
20 wasserlöslich zu machen. Die DE-A-21 44 878 beschreibt Polyurethane, bei denen es sich um Umsetzungspro-
dukte aus aufgeschlossenem Kasein, in Wasser dispergierbaren Polyurethanen und Formaldehyd handelt. Als Polyurethankomponente wird unter anderem ein Latex eingesetzt, der erhältlich ist durch Umsetzung eines Polyurethanprepolymers mit einer Natriumtaurinlösung. Der Latex besitzt ein relativ niedriges Molekularge-
25 wicht und einen geringen Gehalt an ionogenen bzw. ionischen Gruppen, weil er neben den Sulfonatgruppen aus dem Taurin keine weiteren ionogenen bzw. ionischen Gruppen enthält. Ein aus dem Latex erhaltener Film ist daher in Wasser ohne Dispergiermittel nicht löslich. Der erhaltene Latex wird dann mit Kasein und Formaldehyd zu dem erwähnten Umsetzungsprodukt zur Reaktion gebracht. Eine kosmetische Anwendung derartiger Poly-
mere ist bisher jedoch noch nicht beschrieben.

In der Kosmetik werden Filmbildnerpolymere zur Festigung, Strukturverbesserung und Formgebung der
30 Haare verwendet. Die Haarbehandlungsmittel enthalten im allgemeinen eine Lösung des Filmbildners in einem Alkohol oder einem Gemisch aus Alkohol und Wasser.

Die US-A-4,743,673 beschreibt hydrophile Polyurethanpolymere mit Carboxygruppen im Polymerrückgrat. Diese Polyurethane sind aufgebaut aus einer Polyolkomponente, bei der es sich um ein Alkylenglycol, ein
35 Polyoxyalkylenglycol, oder ein lineares Polyesterdiol handeln kann, einer Carbonsäureesterkomponente mit Hydroxy- oder Aminogruppen und einem organischen Isocyanat oder Isocyanat-Vorläufer. Das Polyurethan
enthält also an das Polymerrückgrat gebundene Estergruppen, die anschließend durch 30- bis 60-minütiges Erhitzen mit einer starken Base, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, unter Rückfluß verseift werden. Das
erhaltene Produkt ist sowohl in Wasser als auch in Ethanol nicht mehr klar löslich. Insbesondere bei Verwendung
40 eines Polyesterdiols als Polyolkomponente erfolgt aufgrund der Behandlung mit der starken Base unter Rück-
flußbedingungen nicht nur eine Verseifung der Estergruppen der Carbonsäureesterkomponente, sondern auch eine Verseifung der in der Polyurethankette enthaltenen Estergruppierungen. Es kommt somit zur Spaltung der
Polyurethankette und zu einer drastischen Verringerung des Molekulargewichts der Polyurethane. Eine Anwen-
dung der Polyurethane in Haarsprays ist zwar erwähnt. In der Praxis sind die mit diesen Polyurethanen
erhaltenen Filme für die Haarkosmetik aber nicht brauchbar, weil sie entweder wasserunlöslich sind oder ein zu
45 geringes Molekulargewicht und somit unzureichende Festigungswirkung besitzen.

Die DE-A-42 25 045 beschreibt die Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren, anioni-
schen Polyurethanen als Haarfestiger. Diese Polyurethane sind aufgebaut aus

- a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- 50 b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diol und
- c) mindestens einem Diisocyanat.

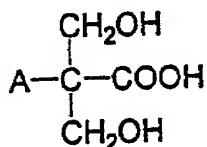
Sie besitzen eine Glasübergangstemperatur von mindestens 15°C und Säurezahlen von 12 bis 150. Als Komponente a)
kommen vorzugsweise Polyethylenglycol, Neopentylglycol und Polyesterole zur Anwendung. Bevorzugte Kom-
55 ponenten (b) sind Dimethylolpropanensäure, ein Kondensat aus Pyromellithsäuredianhydrid und Neopentylglycol
und ein Kondensat aus 5-Natriumsulfonatoisophthalsäure mit Neopentylglycol.

Die DE-A-42 41 118 beschreibt die Verwendung von kationischen Polyurethanen und Polyharnstoffen als
Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen. Sie finden insbesondere Anwendung als
Filmbildner in Haarfestigern. Sie sind aufgebaut aus

- a) mindestens einem Diisocyanat, welches bereits vorher mit einer oder mehreren Verbindungen, die zwei
oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthalten, umgesetzt sein kann und
- 60 b) mindestens einem Diol, primären oder sekundären Aminoalkohol, primären oder sekundären Diamin
oder primären oder sekundären Triamin mit einem oder mehreren tertiären, quartären oder protonierten
tertiären Aminstickstoffatomen.

Die Polymere besitzen eine Glasübergangstemperatur von mindestens 25°C und eine Aminzahl von 50 bis
200, bezogen auf die nichtquaternisierten oder protonierten Verbindungen.

Die EP-A-619 111 beschreibt die Verwendung von Polyurethanen mit Carboxylatgruppen in Haarfixierungsmitteln. Als Verbindung, welche die Carboxylatgruppen zur Verfügung stellt, enthalten diese Polyurethane eine Verbindung der Formel



worin A für ein Wasserstoffatom oder eine C₁—C₂₀-Alkylgruppe steht. Zumindest ein Teil der Carbonsäuregruppen wird dabei mit einer organischen oder anorganischen Base neutralisiert, um die Anzahl an Carboxylatgruppen zur Verfügung zu stellen, die erforderlich ist, um das Polyurethan in Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und einem polaren organischen Lösungsmittel löslich zu machen.

Haarfestigungsmittel werden im allgemeinen in Form von wäßrigalkoholischen Lösungen auf die Haare aufgesprüht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels werden die Haare an den gegenseitigen Berührungspunkten vom zurückbleibenden Polymer in der gewünschten Form gehalten. Die Polymere sollen einerseits so hydrophil sein, daß sie aus dem Haar ausgewaschen werden können, andererseits aber sollen sie hydrophob sein, damit die mit den polymeren behandelten Haare auch bei hoher Luftfeuchtigkeit ihre Form behalten und nicht miteinander verkleben. Um eine möglichst effiziente Haarfestigerwirkung zu erzielen, ist es außerdem wünschenswert, Polymere einzusetzen, welche ein relativ hohes Molekulargewicht (K-Wert > 25) und eine relativ hohe Glasatemperatur (mindestens 15°C) besitzen. Polymere, welche diese Forderungen erfüllen, sind aber aufgrund des höheren Molekulargewichtes schlechter auswaschbar.

Bei der Formulierung von Haarfestigern ist außerdem zu berücksichtigen, daß aufgrund der Umweltbestimmungen zur Kontrolle der Emission flüchtiger organischer Verbindungen (VOC = volatile organic compounds) in die Atmosphäre eine Verringerung des Alkohol- und Treibmittelgehalts erforderlich ist.

Die in den oben erwähnten Publikationen beschriebenen Polymere erfüllen diese einander entgegenstehenden Anforderungen nur teilweise. So besitzen die in der DE-A-42 25 045 und 42 41 118 sowie in der EP-A-619 111 beschriebenen Polymere aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes einerseits die gewünschte Festigerwirkung. Andererseits aber sind sie nur unzureichend auswaschbar. Die in der US 4,743,673 beschriebenen Polymere wiederum besitzen aufgrund ihres durch Verseifen der Estergruppen bewirkten geringen Molekulargewichtes nicht die erforderliche Festigerwirkung.

Die EP-A-636 361 beschreibt kosmetische Mittel, welche als Filmbildner ein Polykondensat enthält, das mindestens eine Polysiloxaneinheit und mindestens eine Polyurethan- und/oder Polyharnstoffeinheit mit anionischen oder kationischen Gruppen umfaßt. Auch die Auswaschbarkeit dieser Filmbildner ist nicht zufriedenstellend.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Haarbehandlungsmittel zur Verfügung zu stellen, die einerseits als Haarfestiger brauchbar sind, andererseits aber auch verbesserte Auswaschbarkeit (Redispergierbarkeit) besitzen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe durch wasserlösliche bzw. durch Wasser dispergierbare Polyurethane gelöst wird, welche das Umsetzungsprodukt aus einem Urethanpräpolymer mit endständigen Isocyanatgruppen mit einem primären oder sekundären Amin, das mindestens eine ionogene bzw. ionische Gruppe aufweist, darstellen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyurethane aus

A) einem in Wasser löslichen oder dispergierbaren Urethanpräpolymer mit endständigen Isocyanatgruppen und

B) mindestens einem primären oder sekundären Amin, das mindestens eine ionogene bzw. ionische Gruppe aufweist,

sowie die Salze davon.

Das primäre oder sekundäre Amin reagiert mit den endständigen Isocyanatgruppen des Urethanpräpolymers, so daß das Amin über eine Harnstoffgruppierung an das Polyurethan gebunden ist. Die erfindungsgemäßen Polyurethane weisen also endständige, von dem Amin abgeleitete Gruppen mit jeweils mindestens einer ionogenen bzw. ionischen Gruppe auf. Sie besitzen vorzugsweise einen K-Wert von 15 bis 100, insbesondere 20 bis 50 und vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur T_g von 15 bis 150, insbesondere 25 bis 100.

Wenn die Polyurethane Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen enthalten, liegt die Säurezahl vorzugsweise im Bereich von 12 bis 150, insbesondere 30 bis 90.

Wenn die Polyurethane Amingruppen bzw. protonierte oder quaternisierte Amingruppen enthalten, liegt die Aminzahl vorzugsweise im Bereich von 30 bis 180, insbesondere 50 bis 120.

Erfindungsgemäß brauchbare Polyurethan-Präpolymere sind bekannt. Es handelt sich dabei um Polyurethane, welche ionogene bzw. ionische, an die Polymerkette gebundene Gruppen aufweisen, damit die Polyurethane in Wasser löslich bzw. dispergierbar sind. Bei diesen Gruppen handelt es sich vorzugsweise um Carbonsäuregruppen und/oder Sulfonsäuregruppen und/oder stickstoffhaltige Gruppen (Amine) bzw. Carboxylatgruppen und/oder Sulfonatgruppen und/oder quaternisierte oder protonierte Gruppen. Derartige Polyurethan-Präpolymere werden gebildet aus:

- a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
 b) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome und mindestens eine ionogene bzw. ionische Gruppe pro Molekül aufweist, und
 c) mindestens einem Diisocyanat.

Bei der Komponente (a) handelt es sich insbesondere um Diole, Diamine, Aminoalkohole, Polyetherdiole und Polyesterdiole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von jeweils bis zu 3000 oder deren Mischungen, wobei bis zu 3 Mol-% der genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein können. Besonders bevorzugt kommt als Komponente (a) ein Diolgemisch zur Anwendung, das mindestens 30 Gew.-% und insbesondere 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) und (b), eines Polyesterdiols umfaßt.

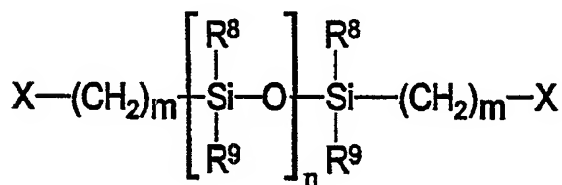
Brauchbare Diole sind z. B. Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Neopentylglycol, Polyetherole, wie Polyethylenglycole mit Molekulargewichten bis zu 3000, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit zahlenmittleren Molekulargewichten von bis zu 3000 oder Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Bevorzugt sind Ethylenglycol, Neopentylglycol, Di-, Tri-, Tetra-, Penta oder Hexaethylenglycol.

Geeignete Aminoalkohole sind z. B. 2-Aminoethanol, 2-(N-Nethylamino)ethanol, 3-Aminopropanol oder 4-Aminobutanol.

Geeignete Diamine sind z. B. Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan und 1,6-Diaminohexan sowie α,ω -Diamine, die durch Aminierung von Polyalkylenoxiden mit Ammoniak herstellbar sind.

Als Polyesterdiole kommen alle diejenigen in Betracht, die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden, insbesondere solche auf Basis aromatischer und aliphatischer Dicarbonsäuren und aliphatischer Diole, z. B. Umsetzungsprodukte aus Phthalsäure und Diethylenglykol, Isophthalsäure und 1,4-Butandiol, Isophthalsäure/Adipinsäure und 1,6-Hexandiol oder 5-NaSO₃-Isophthalsäure, Phthalsäure, Adipinsäure und 1,6-Hexandiol sowie Adipinsäure und Ethylenglykol.

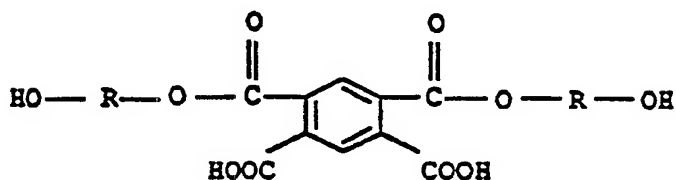
Als Komponente (a) brauchbar sind auch Silikonverbindungen der Formel



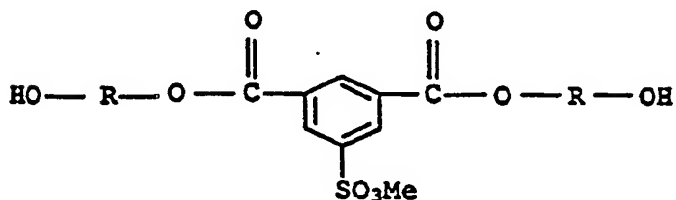
worin R⁸ und R⁹, die gleich oder verschieden sein können, für C₁-C₄-Alkyl, Benzyl oder Phenyl, vorzugsweise Methyl, stehen, die Reste x, die gleich oder verschieden sein können, für OH oder NH₂ stehen, m für 2 bis 8 steht, und n für 3 bis 50, insbesondere 3 bis 30, steht.

Diese Silikonverbindungen können in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) und (b) zur Anwendung kommen.

Wenn als Komponente (b) Verbindungen mit Carboxylatgruppen oder Sulfonatgruppen eingesetzt werden, erhält man anionische Polyurethane. Als Komponente (b) ist Dimethylolpropansäure besonders bevorzugt. Brauchbar sind auch Verbindungen der Formeln



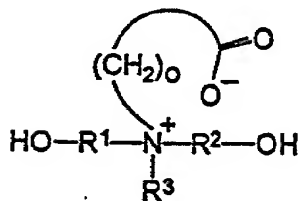
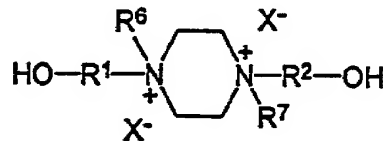
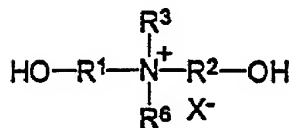
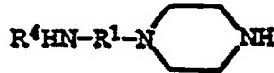
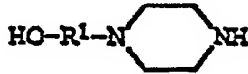
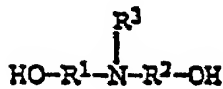
und/oder



worin R jeweils für eine C₂-C₁₈-Alkylengruppe steht und Me für Na oder K steht.

Wenn man als Komponente (b) Verbindungen mit stickstoffhaltigen Gruppen verwendet, erhält man kationi-

sche Polyurethane. Brauchbare Komponenten (b) sind z. B. Verbindungen der allgemeinen Formeln



worin

R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, für C_2 — C_8 -alkylen stehen,

R^3 , R^6 und R^7 , die gleich oder verschieden sein können, für C_1 — C_6 -Alkyl, Phenyl oder Phenyl- C_1 — C_4 -alkyl stehen,

R^4 und R^5 , die gleich oder verschieden sein können, für H oder C_1 — C_6 -Alkyl stehen,

o für 1, 2 oder 3 steht,

X^\ominus für Chlorid, Bromid, Jodid, C_1 — C_6 -Alkylsulfat oder $\text{SO}_4^{2-}/2$ steht.

Bei der Komponente (c) handelt es sich um übliche Diisocyanate, insbesondere Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Methylphenyldiisocyanat (MDI) und/oder Toluylendiisocyanat.

Derartige Polymere sind beispielsweise beschrieben in der US-A-3,475,206 und 3,412,054 sowie in der DE-A-15 70 615. Vorzugsweise verwendet man jedoch die in der DE-A-42 25 045, DE-A-42 41 118 und EP-A-619 1111 beschriebenen Polyurethane. Es handelt sich dabei um die folgenden:

1. In Wasser lösliche oder dispergierbare anionische Polyurethane aus

a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,

b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenen Diol und

c) mindestens einem Diisocyanat,

die eine Glasübergangstemperatur von mindestens 15°C und eine Säurezahl im Bereich von 12 bis 150 besitzen, und die Salze davon.

Die Komponenten (a), (b) und (c) sind wie oben beschrieben.

Diese Polymere und ihre Herstellung sind in der DE-A-42 25 045 näher beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

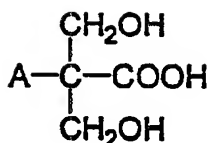
2. In Wasser lösliche dispergierbare kationische Polyurethane und Polyharnstoffe, wobei man die oben angegebenen Komponenten (a) bis (c) verwendet. Als Komponente (c) kann auch ein Diisocyanat verwendet werden, welches bereits vorher mit einer oder mehreren Verbindungen, die 2 oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthalten, d. h. mit Komponenten (a), umgesetzt worden sein kann.

Derartige Polyurethane und ihre Herstellung sind in der DE-A-42 41 118 näher beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

3. Lineare Polyurethane mit Carboxylatgruppen aus

a) 10 bis 90 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Polyurethans, einer oder mehrerer organischer Verbindungen mit nicht mehr als zwei aktiven Wasserstoffatomen,

b) einer 2,2-Hydroxymethyl-substituierten Carbonsäure der Formel



worin A für ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{20} -Alkylgruppe steht, die in einer Menge verwendet wird, welche ausreicht, daß in dem Polyurethan 0,35 bis 2,25 milliäquivalente Carboxylgruppen pro g Polyurethan vorhanden sind,
c) einem oder mehreren organischen Diisocyanaten.

Die Komponenten a) und c) sind wie oben angegeben.

Die im Polyurethan enthaltenen Carboxylgruppen werden abschließend mit einer geeigneten Base zumindest teilweise neutralisiert. Diese Polymere und ihre Herstellung sind in der EP-A-619 111 näher beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Die Polyurethan-Präpolymere sind dadurch erhältlich, daß man die Verbindungen der Gruppen a) und b) unter einer Inertgasatmosphäre in einem inerten Lösemittel bei Temperaturen von 70 bis 130°C mit den Verbindungen der Gruppe c) umsetzt. Dabei werden die Komponenten in solchen Mengen eingesetzt, daß das Verhältnis von NCO-Äquivalent zu OH-Äquivalent größer als 1 ist und bis zu 1,2 betragen kann. Vorzugsweise liegt das Verhältnis im Bereich von 1,02 bis 1,12. Die Säurezahl der Polyurethane wird von der Zusammensetzung und der Konzentration der Verbindungen der Komponente (b) in der Mischung aus den Komponenten (a)+(b) bestimmt. Die Polyurethane haben K-Werte nach H. Fikentscher (bestimmt in 0,1 gew.-%igen Lösungen in N-Methylpyrrolidon bei 25°C und pH 7) von 15 bis 100, vorzugsweise 25 bis 50.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Komponente (B) um ein Amin der Formel:



worin Y für o-, m- oder p-Phenylen oder geradkettiges oder verzweigtes C_2-C_6 -Alkylen steht, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 Hydroxygruppen substituiert ist, und

R^{10} für ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{12} -Alkylgruppe (vorzugsweise C_1-C_{10} - und insbesondere C_1-C_6 -Alkylgruppe) oder eine C_3-C_6 -Cycloalkylgruppe steht, wobei die Alkylgruppe oder die Cycloalkylgruppe gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 Hydroxygruppen, Carboxylgruppen oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein kann.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Amin der obigen Formel um Taurin, N-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-3-amino-2-hydroxy-propansulfonsäure oder 4-Aminobenzolsulfonsäure.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Amin um eine übliche α -, β - oder γ -Aminosäure, beispielsweise Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Thyrosin, Prolin, Hydroxyprolin, Serin, Threonin, Methionin, Cystein, Tryptophan oder β -Alanin. Bevorzugte Aminosäuren sind Asparaginsäure und Glutaminsäure.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane erfolgt durch Umsetzung des Polyurethanpräpolymers mit dem primären oder sekundären Amin mit einer ionogenen bzw. ionischen Gruppe in einem geeigneten inerten Lösungsmittel. Man verwendet das Amin in einer Menge, daß die freien Isocyanatgruppen des Polyurethan-Prepolymer zumindest teilweise, vorzugsweise jedoch vollständig umgesetzt werden. Die Umsetzung erfolgt in einer Weise, wie sie aus dem Stand der Technik für das Abstoppen der Polyurethanpolymerisation mit Aminen bekannt ist. Gegebenenfalls noch vorhandene Isocyanatgruppen werden abschließend durch Zusatz von Aminen, z. B. 2-Amino-2-methyl-1-propanol, inaktiviert.

Nach Ersatz des Lösungsmittels durch Wasser erhält man eine Lösung oder Dispersion des Polymers, aus der, falls gewünscht, das Polymer in üblicher Weise gewonnen werden kann, z. B. durch Sprühtrocknung.

Vorzugsweise setzt man das Amin in Form einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung mit einem pH > 7,5 ein, um die Reaktionsfähigkeit des Amins zu erhöhen. Die Einstellung des pH's kann in üblicher Weise erfolgen, beispielsweise mit einem Alkalihydroxid, wie NaOH oder KOH oder vorzugsweise mit einem tertiären Amin, wie Triethylamin, einem C_1-C_6 -Alkyldiethanolamin, z. B. Methyl- oder Ethyldiethanolamin oder einem Di- C_1-C_6 -Alkyldiethanolamin.

Die Säuregruppen enthaltenden Polyurethane sind nach Neutralisation (teilweise oder vollständig) wasserlöslich bzw. ohne Zuhilfenahme von Emulgatoren in Wasser dispergierbar. In aller Regel weisen die erhaltenen Salze der Polyurethane eine bessere Wasserlöslichkeit oder Dispergierbarkeit in Wasser auf als die nicht neutralisierten Polyurethane. Als Base für die Neutralisation der Polyurethane können Alkalimetallbasen wie Natronlauge, Kalilauge, Soda, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat und Erdalkalimetallbasen wie Calciumhydroxyd, Calciumoxid, Magnesiumhydroxyd oder Magnesiumcarbonat sowie Ammoniak und Amine verwendet werden. Besonders für den Einsatz in Haarbehandlungsmitteln haben sich zur Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Polyurethane 2-Amino-2-Methylpropanol, Diethylaminopropylamin und Triisopropanolamin bewährt. Die Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Polyurethane kann auch mit Hilfe von Mischungen mehrerer Basen vorgenommen werden, z. B. Mischungen aus Natronlauge und Triisopropanolamin. Die Neutralisation kann je nach Anwendungszweck partiell z. B. zu 20 bis 40% oder vollständig, d. h. zu 100% erfolgen.

Sind die erfindungsgemäßen Verbindungen wasserdispergierbar, können sie in Form von wäßrigen Mikrodispersionen mit Teilchendurchmessern von üblicherweise 5 bis 100 nm, insbesondere 10 bis 80 nm, und Feststoffgehalten von üblicherweise 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 3 bis 30 Gew.-%, zur Anwendung gebracht werden.

Diese Mikrodispersionen benötigen in der Regel keine Emulgatoren oder Tenside zu ihrer Stabilisierung.

Die Amingruppen bzw. protonierte oder quaternisierte Amingruppen enthaltenden Polyurethane und Polyharnstoffe sind aufgrund ihrer kationischen Gruppierungen in der Regel leicht alkohol- und wasserlöslich oder zumindest ohne Zuhilfenahme von Emulgatoren in Alkohol und Wasser dispergierbar. Geladene kationische Gruppierungen lassen sich aus den vorliegenden tertiären Aminstickstoffatomen entweder durch Protonierung, z. B. mit Carbonsäuren wie Milchsäure, oder durch Quaternisierung, z. B. mit Alkylierungsmitteln wie C₁- bis C₄-Alkylhalogeniden oder -sulfaten in den Polyharnstoffen erzeugen. Beispiele solcher Alkylierungsmittel sind Ethylchlorid, Ethylbromid, Methylchlorid, Methylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane sind als Hilfsmittel in der Kosmetik und Pharmazie sowie als Beschichtungsmittel für die Textil-, Papier-, Druck- und Klebstoff-Industrie brauchbar. Sie sind insbesondere in der Haarkosmetik brauchbar. Zur Anwendung als Haarfestiger sind Polyurethane bevorzugt, die mindestens 30 Gew.-% Polyesterdiolkomponente umfassen und deren Glasübergangstemperatur $T_g \geq 25^\circ\text{C}$ ist. Daneben können die Polymere auch in Cremes und als Tablettenüberzugsmittel und Tablettenbindemittel verwendet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Haarbehandlungsmittel, das die erfindungsgemäßen Polyurethane enthält. Im allgemeinen enthält das Mittel die Polyurethane in einer Menge im Bereich von 0,2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel liegen üblicherweise in Form einer wäßrigen Dispersion oder in Form einer wäßrigalkoholischen Lösung vor. Beispiele geeigneter Alkohole sind Ethanol, Propanol, Isopropanol etc.

Weiter enthalten die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel im allgemeinen übliche kosmetische Hilfsstoffe, beispielsweise Weichmacher, wie Glycerin und Glycol; Silikone; Emollienzen; Parfüms; UV-Absorber; Farbstoffe; Verdickungsmittel; antistatische Mittel; Mittel zur Verbesserung der Kämmbarkeit; Konservierungsmittel; und Schaumstabilisatoren.

Wenn die erfindungsgemäßen Mittel als Haarspray formuliert sind, enthalten sie eine ausreichende Menge eines Treibmittels, beispielsweise einen niedrigsiedenden Kohlenwasserstoff oder Ether, wie Propan, Butan, Isobutan oder Dimethylether. Als Treibmittel sind auch komprimierte Gase brauchbar, wie Stickstoff, Luft oder Kohlendioxid. Die Menge an Treibmittel wird so gering wie möglich gehalten, um den VOC-Gehalt nicht unnötig zu erhöhen. Sie beträgt im allgemeinen nicht mehr als 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane und Mittel besitzen den Vorteil, daß sie einerseits den Haaren die gewünschte Festigkeit verleihen und andererseits die Polymere leichter auswaschbar (redispersierbar) sind als die Polymere des Standes der Technik. Darüber hinaus lassen sich Haarbehandlungsmittel mit einem VOC-Gehalt von weniger als 60 Gew.-% und auch rein wäßrige Formulierungen herstellen, selbst wenn sie als Haarspray formuliert sind.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Polyurethanherstellung

In einem 4-Halskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflußkühler und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet war, wurden 0,5 Mol Polyesterdiol ($M_w = 1000$ g/Mol), (hergestellt aus Isophthalsäure, Adipinsäure und Hexandiol, 0,6 Mol Diethylenglykol und 1,25 Mol Dimethylolpropane in Methylethylketon (ca. 50%ige Lösung) unter Erhitzen auf eine Temperatur von 80°C und unter Rühren gelöst. Sobald sich alles gelöst hatte, wurde das Reaktionsgemisch auf ca. 50°C abgekühlt. Anschließend wurden unter Rühren 2,5 Mol Isophorondiisocyanat zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur anstieg. Bei einer Innentemperatur von 90°C wurde das Reaktionsgemisch dann so lange gerührt, bis der isocyanatgruppengehalt des Gemisches praktisch konstant blieb. Danach kühlte man das Reaktionsgemisch auf Umgebungstemperatur ab und tropfte bei dieser Temperatur 0,3 Mol (a) Asparaginsäure oder (b) Glutaminsäure oder (c) Taurin jeweils in Form einer 50%igen wäßrigen Aminosäure-Diethylethanolamin-Lösung, wobei das Diethylethanolamin in zur Aminosäure äquimolarer Menge zur Anwendung kam. Das Reaktionsgemisch wurde dann noch so lange bei Umgebungstemperatur gerührt, bis der Isocyanatgruppengehalt 0 war. Anschließend gab man Wasser zum Reaktionsgemisch und neutralisierte das Reaktionsprodukt mit 2-Amino-2-methylpropanol. Das Methylethylketon wurde dann im Vakuum bei 40°C abdestilliert, wobei man eine wäßrige Dispersion des Polyurethans erhielt, welche für die in den nachfolgenden Beispielen 3 und 4 beschriebenen Versuche verwendet wurde.

Beispiel 2

Polyurethanherstellung (ohne Zugabe einer Aminosäure)

In einem Vierhalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflußkühler und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet war, wurden 0,5 Mol Polyesterdiol ($M_w = 1000$ g/mol), hergestellt aus Isophthalsäure, Adipinsäure und Hexandiol, 0,5 Mol Diethylenglykol und 1,25 Mol Dimethylolpropane in Methylethylketon (ca. 50-%ige Lösung) unter Erhitzen auf eine Temperatur von 80°C und unter Rühren gelöst. Sobald sich alles gelöst hatte, wurde das Reaktionsgemisch auf ca. 50°C abgekühlt. Anschließend wurden unter Rühren 2,5 Mol Isophorondiisocyanat zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur anstieg. Bei Rückflußtemperatur wurde das Reaktionsgemisch dann solange gerührt, bis der Isocyanatgruppengehalt des Gemisches prak-

tisch konstant blieb. Die restlichen Isocyanatgruppen wurden durch Zusatz eines Amins, z. B. 2-Amino-2-methyl-1-propanol inaktiviert. Freie COOH-Gruppen wurden mit 2-Amino-2-methylpropanol neutralisiert. Anschließend wurde Wasser zugegeben und der größte Teil des Methylethylketons unter vermindertem Druck bei ca. 40°C entfernt. Man erhielt eine Dispersion des Polyurethans, die für die in dem nachfolgenden Beispiel 4 beschriebenen Versuche zum Vergleich verwendet wurde.

Beispiel 3

Bestimmung der Auswaschbarkeit der Polymere

Die Auswaschbarkeit der gemäß Beispiel 1 erhaltenen Polymere wurde im Vergleich zu einem Polymer untersucht, bei dem die Isocyanatendgruppen nicht mit einer Aminosäure, sondern mit 2-Amino-2-methylpropanol umgesetzt wurden. Zu diesem Zweck wurde ein Film des Polymers auf einer Glasplatte erzeugt, in dem die Polymerdispersion auf die Glasplatte gegossen wurde. Man ließ 20 h bei Raumtemperatur trocknen. Die Auswaschbarkeit (Redispergierbarkeit) mit Wasser oder Wasser/Ethanol (1 : 1 V/V) wurde durch Rubbeln per Finger bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Tabelle

Auswaschbarkeit der Polymeren

Versuch	K-Wert des Polyurethans	Amino- säure	Auswasch- barkeit mit	
			H ₂ O	H ₂ O:EtOH (1:1)
1	27	--	schlecht	schlecht
2	27	Asp	gut	gut
3	27	Glu	gut	gut
4	27	Tau	gut	gut

Asp = Asparaginsäure

Glu = Glutaminsäure

Tau = Taurin

Es ist ersichtlich, daß die mit den erfindungsgemäßen Mitteln erhaltenen Filme überraschenderweise besser auswaschbar sind als der mit dem Mittel des Standes der Technik erhaltene Film.

Beispiel 4

Haarspray-Formulierung mit einem VOC-Gehalt von 55 Gew.-%:

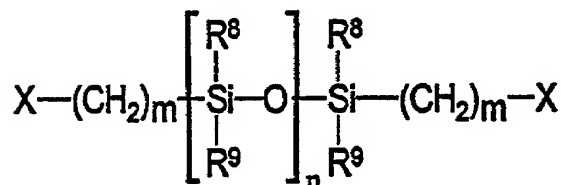
Polyurethan gemäß Beispiel 1 (Feststoffgehalt)	5,00 Gew.-%
Wasser	40,00 Gew.-%
Ethanol	25 Gew.-%
Dimethylether	30 Gew.-%
Parfüm q.s.	

Die Auswaschbarkeit des mit dieser Formulierung erhaltenen Films wurde im Vergleich zu einem Film bestimmt, der mit der gleichen Formulierung, die jedoch das Polyurethan gemäß Beispiel 2 enthielt, erhalten wurde. Die Auswaschbarkeit wurde an künstlichen Modellköpfen wie folgt bestimmt:

Das Haarspray wurde in einem Sprühvorgang von 10 sec (Auftragsmenge ca. 2,5 g) auf die Haare der Modellköpfe aufgetragen. Nach zweistündigem Trocknen im Klimaraum (Luftfeuchtigkeit 45%; Temperatur 20°C) wurde die Festigungswirkung beurteilt. Dieser Vorgang wurde insgesamt 3 × wiederholt. Der besprühte Modellkopf wurde im Klimaraum über Nacht getrocknet. Danach wurde mit Texapon NSO nicht länger als 5 min shampooiert und gewaschen. Nach dem Trocknen wurde die Auswaschbarkeit von geschulten Fachleuten beurteilt. Es wurde gefunden, daß der mit der erfindungsgemäßen Formulierung erhaltene Film gut auswaschbar war, während sich der mit dem Polyurethan gemäß Beispiel 2 erhaltene Film nur schlecht auswaschen ließ.

Patentansprüche

1. Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyurethane aus
 - A) einem in Wasser löslichen oder dispergierbaren Polyurethanpräpolymer mit endständigen Isocyanatgruppen und
 - B) mindestens einem primären oder sekundären Amin, das wenigstens eine ionogene bzw. ionische Gruppe aufweist, und die Salze davon.
2. Polyurethane nach Anspruch 1 auf Basis von Polyurethanpräpolymeren aus
 - a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
 - b) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome und mindestens eine ionogene bzw. ionische Gruppe pro Molekül aufweist, und
 - c) mindestens einem Diisocyanat.
3. Polyurethane nach Anspruch 2, wobei das Verhältnis von NCO-Äquivalent zu Äquivalent aktives Wasserstoffatom > 1 : 1 bis 1,2 : 1 beträgt.
4. Polyurethane nach Anspruch 2 oder 3, wobei es sich bei den ionogenen bzw. ionischen Gruppen der Komponente b) um Carboxylatgruppen und/oder Sulfonatgruppen oder um stickstoffhaltige Gruppen handelt.
5. Polyurethane nach Anspruch 4, wobei es sich bei der Komponente b) um Dimethylolpropansäure handelt.
6. Polyurethane nach einem der Ansprüche 2 bis 5, wobei die Komponente a) mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) und b), eines Polyesterdiols umfaßt.
7. Polyurethane nach einem der Ansprüche 2 bis 6, wobei die Komponente a) bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) und b), einer Silikonverbindung der Formel



umfaßt, worin R^8 und R^9 , die gleich oder verschieden sein können, für C_1-C_4 -Alkyl, Benzyl oder Phenyl stehen, die Reste X die gleich oder verschieden sein können, für OH oder NH_2 stehen, m für 2 bis 8 steht und n für 3 bis 50 steht.

8. Polyurethane nach einem der vorhergehenden Ansprüche auf Basis einer Aminosulfonsäure der Formel



worin Y für o-, m- oder p-Phenylen oder geradkettiges oder verzweigtes C_2-C_6 -Alkylen steht, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 Hydroxygruppen substituiert ist, und R^{10} für ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{12} -Alkylgruppe oder eine C_5-C_6 -Cycloalkylgruppe steht, wobei die Alkyl- oder cycloalkylgruppe gegebenenfalls durch eine, zwei oder 3 Hydroxygruppen, Carboxylgruppen oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein kann.

9. Polyurethan nach Anspruch 8, wobei es sich bei dem Amin um Taurin, N-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-3-amino-2-hydroxypropansulfonsäure oder 4-Aminobenzolsulfonsäure handelt.
10. Polyurethane nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei es sich bei dem Amin um eine α -, β - oder γ -Aminocarbonsäure handelt.
11. Polyurethane nach Anspruch 10, wobei es sich bei der Aminosäure um Asparaginsäure oder Glutaminsäure handelt.
12. Verfahren zur Herstellung der Polyurethane nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polyurethanpräpolymer mit dem primären oder sekundären Amin zur Reaktion bringt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man das Amin in Form einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung mit einem pH > 7,5 einsetzt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert der Lösung mit einem

tertiären Amin einstellt.

15. Verwendung der Polyurethane nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Hilfsmittel in der Kosmetik, insbesondere in der Haarkosmetik.

16. Verwendung nach Anspruch 15, wobei die Polyurethane mit $T_g \geq 25^\circ\text{C}$ als Haarfestiger zur Anwendung kommen.

17. Haarbehandlungsmittel, insbesondere in Form eines Haarsprays, das wenigstens ein Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 11 enthält.

18. Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 17, das zusätzlich mindestens ein anderes Haarfestigerpolymer enthält.